

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 3/12

C22C 38/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00106101.1

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1138450C

[22] 申请日 2000.4.25 [21] 申请号 00106101.1

[71] 专利权人 北京能佳科技有限公司

地址 100037 北京市海淀区增光路 45 号中国

工运学院综合楼 316 室

[72] 发明人 赵慧媛 李达章 李国宝

审查员 孙克良

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 颜 涛

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 非晶态合金电加热材料及其制备方法

[57] 摘要

发明的非晶态合金电加热材料的分子式为 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_0$, 其中 M 由 Co、Mn、Ni、稀土元素中选用, 按原子%计, $0 \leq a \leq 45$, $0.1 \leq x \leq 30$, $0.1 \leq y \leq 30$; T 由 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中选用, $0 \leq z \leq 6$; Z = Cu、V, $0 \leq a \leq 2$ 。本材料制备方法包括: 按分子式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_0$ 配比成原料, 在真空感应炉中精炼形成合金钢液和快速凝固制成非晶薄带的步骤。本材料可用作制造器具和/或管道上的电热膜材料, 具有自身升温低, 节能及使用寿命长的优点。

ISSN 1008-4274

1、一种非晶态合金电加热材料，其特征是：

5 所述电加热材料用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-\alpha}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_\alpha$ 表示，其中：

M 是 Co、Mn、Ni、稀土元素中一种以上的元素， $0 \leq a \leq 45$ ， $0.1 \leq x \leq 30$ ， $0.1 \leq y \leq 30$ ；

10 T 是 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中三种以下的元素， $0 \leq z \leq 6$ ；以及

Z 是 Cu、V 中的一种或二种元素， $0 \leq \alpha \leq 2$ 。

2、根据权利要求 1 所述的非晶态合金电加热材料，其特征是所述电加热材料是 $(\text{Fe}_{90}\text{Ni}_6\text{Ce}_4)_{74}\text{Si}_{14}\text{B}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 或 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{9.5}\text{B}_{12.5}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的非晶态合金电加热材料，其特征是
15 所述电加热材料是通过快速凝固装置制成厚度为 24 到 35 微米的非晶薄带。

4、根据权利要求 3 所述的非晶态合金电加热材料，其特征是所述电加热材料是通过高能磨粉机，将所述非晶带制成粒度为 20—120 微米的粉末。

20 5、一种非晶态合金电加热材料的制备方法，它包括：

按照电加热材料用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-\alpha}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_\alpha$ 表示，其中：

M 是 Co、Mn、Ni、稀土元素中一种以上的元素， $0 \leq a \leq 45$ ， $0.1 \leq x \leq 30$ ， $0.1 \leq y \leq 30$ ；

25 T 是 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中三种以下的元素， $0 \leq z \leq 6$ ；以及

Z 是 Cu、V 中的一种或二种元素， $0 \leq \alpha \leq 2$ ，各个组分元素的配比称料，并形成原料混合物的步骤；

30 将所述原料混合物装入真空感应炉，预抽到真空后，充入惰性保护气体，在完全熔化后，进行保温精炼形成合金钢液的步骤；以及

将所述合金钢液以一定的速度，通过快速凝固装置制成非晶带的制成非晶带步骤。

6、根据权利要求 5 所述的非晶态合金电加热材料的制备方法，

其特征是所述的形成合金液的步骤中所述精炼温度控制在 1300 到 1600° C 之间, 所述保温时间为 3 到 15 分钟。

- 7、根据权利要求 5 所述的非晶态合金电加热材料的制备方法, 其特征是所述的制作非晶带步骤是将所述合金钢液, 用喷带装置
5 喷射到旋转速度为 20 到 40 米/秒的快速凝固装置的冷却辊上, 制成厚度为 24 到 35 微米的非晶薄带。

8、根据权利要求 5 所述的非晶态合金电加热材料的制备方法, 在所述制作非晶带步骤之后, 还具有通过高能量磨粉机, 将所述非晶带制成规定粒度粉末的粉碎步骤。

- 9、根据权利要求 8 所述的非晶态合金电加热材料的制备方法, 所述的粉碎步骤是将所述非晶带制成粒度为 20 到 120 微米的粉
10 末。

- 10、一种用通式 $(\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x)_{100-x-y-z-\alpha}\text{Si}_y\text{B}_z\text{T}_z\text{Z}_\alpha$ 表示, 且其中 M 是 Co、Mn、Ni、稀土元素中一种以上的元素, $0 \leq x \leq 45$, $0.1 \leq x \leq 30$,
15 $0.1 \leq y \leq 30$; T 是 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中三种以下的元素, $0 \leq z \leq 6$; 以及 Z 是 Cu、V 中的一种或二种元素, $0 \leq \alpha \leq 2$, 的非晶态电加热材料制造的电加热元件。

非晶态合金电加热材料及其制备方法

5 本发明涉及一种非晶态合金电加热材料及其制备方法，特别是，涉及具有高电阻率的瞬时电加热效应的非晶态合金电加热材料和制造该非晶态合金电加热材料的方法。

10 目前，电加热器具，例如电热膜烧锅，电暖气片之类或管道式热水器等正在迅速发展。电加热器具上的电热膜，一般是采用含氯化物等材料制成的导电膜。这种电热膜由于同器具或管道外表面不能紧密结合成一体，而且其热传导效率不够高使得电热膜本身的炽热发红温度很高。因此，用这种材料制作的电加热膜使用寿命有限，热效率也不高。

15 为了克服现有电加热材料的上述问题，本发明的目的在于提供一种同器具或管道外表面能紧密结合，热传导效率高而电热膜本身温度低，使用寿命长，并具有高电阻率的瞬时电加热效应的非晶态合金电加热材料及其制造方法。

20 为达到上述目的，根据本发明的非晶态合金电加热材料，其中，所述电加热材料用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-\alpha}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_\alpha$ 表示，其中：M 是 Co、Mn、Ni 及稀土元素中一种以上的元素； $0 \leq a \leq 45$ ， $0.1 \leq x \leq 30$ ， $0.1 \leq y \leq 30$ ；T 是 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中三种以下的元素， $0 \leq z \leq 6$ ；Z 是 Cu、V 中的一种或二种元素， $0 \leq \alpha \leq 2$ 。

30 根据本发明的非晶态合金电加热材料的制备方法包括下列步骤：按照电加热材料用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-\alpha}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_\alpha$ 各个组分元素的配比称料，并形成原料混合物的步骤；将所述原料混合物装入真空感应炉，预抽真空到后，充入惰性保护气体，在完全熔化后，进行保温精炼形成合金钢液的步骤；以及将所述合金钢液以一定的速度，通过快速凝固装置制成非晶带的制成非晶带步骤。

本发明的电加热材料能够同器具或管道外表面紧密结合，并具有高电阻率和瞬时电加热效应，因而作为电热膜使用时具有自身升温的温度低，降低了热能的损失，可以大幅度节省能源，以及具有使用寿命长的优点。

35 下面，结合各个实施例说明本发明的内容。

本发明的非晶态合金电加热材料是一种可以用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-a}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_a$ 表示的高电阻率材料, 其中: M 是 Co、Mn、Ni、稀土元素中一种或两种以上元素共用混合料, $0 \leq a \leq 45$, $0.1 \leq x \leq 30$, $0.1 \leq y \leq 30$; T 是 Zr、Nb、Hf、Mo、W、Ga、Ag、Zn、Pt、Sn、Al 和 Ge 中的一种, 或两种, 和或者三种元素共用的混合料, $0 \leq z \leq 6$; Z 是 Cu、V 中的一种或二种元素, $0 \leq \alpha \leq 2$ 。

在制备本发明的上述非晶态合金电加热材料的步骤如下:

首先, 按照电加热材料用通式 $(\text{Fe}_{100-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-a}\text{Si}_x\text{B}_y\text{T}_z\text{Z}_a$ 各个组分元素的配比称料, 并进行充分混合形成原料混合物。接着, 将该原料混合物放置到感应炉的真空室内的熔炼器里, 在预抽真空到 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ 托后, 充入氩气, 在惰性气体的保护下, 启动感应炉升温, 待到原料混合物完全熔化后, 精炼温度控制在 $1300 \sim 1600^\circ \text{C}$ 之间, 最好在 $1325 \sim 1475^\circ \text{C}$ 之间, 保温时间为 3 到 15 分钟, 熔炼成合金。然后, 该合金液通过带有喷嘴的喷带装置, 喷射到旋转速度为 20~40 米/秒, 例如 28 米/秒速度的快速凝固装置的冷却辊上, 制成一定厚度 24~35 微米的非晶薄带。进而, 还可以通过高能量磨粉机, 将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末。

20 实施例 1

首先, 按分子式 $(\text{Fe}_{90}\text{Ni}_6\text{Ce}_4)_{74}\text{Si}_{14}\text{B}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 的比例配料 50 公斤。将配料装入真空感应炉, 抽真空至 2×10^{-3} 托, 关闭真空泵, 充入氩气, 启动感应炉升温, 待到原料混合物完全熔化后, 精炼温度控制在 1375°C , 保温 5 分钟。然后, 借助于喷带装置, 将该合金钢液喷射到旋转速度为 28 米/秒的快速凝固装置的冷却辊上, 制成厚度为 30 微米的非晶薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $170 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而, 还可以通过高能量磨粉机, 将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末, 供制造电加热器具上的电热膜时使用。

30

实施例 2

按分子式 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{9.5}\text{B}_{12.5}$ 的比例配料, 例如 100 公斤。将配料装入真空感应炉, 抽真空至 6×10^{-3} 托, 关闭真空泵, 充入氩气, 启动感应炉升温, 待到原料混合物完全熔化后, 精炼温度控制在 1425°C , 保温 15 分钟。然后, 借助于喷带装置, 将该合金钢液

35

- 5 喷射到旋转速度为 35 米/秒的快速凝固装置的冷却辊上,制成厚度为 26 微米的非晶薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $130\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

实施例 3

- 10 按分子式 $(\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Nd}_5)_{54}\text{Si}_{12}\text{B}_{15}\text{V}_2\text{Al}_3$ 的比例配料 90 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 2×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1300\pm 25^\circ\text{C}$,保温 5 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 35 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 25 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $115\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,可供制造电加热器具上的电热膜时使用。

15 实施例 4

- 按分子式 $(\text{Fe}_{58}\text{Mn}_{22}\text{Ni}_{20})_{75}\text{Si}_9\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Al}_2$ 的比例配料 20 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 4×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1450\pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 40 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 25 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $105\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

25 实施例 5

- 按分子式 $(\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Pr}_{20})_{76}\text{Si}_9\text{B}_{13}\text{V}_2$ 的比例配料 60 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 1×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1350\pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 26 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 28 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $128\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

实施例 6

- 35 按分子式 $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Nd}_5)_{66}\text{Si}_{25}\text{B}_5\text{Mo}_4$ 的比例配料 100 公斤。将

配料装入真空感应炉,抽真空致 5×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1420 \pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 30 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 26 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $162 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

实施例 7

按分子式 $(\text{Fe}_{56}\text{Ni}_{44})_{70}\text{Si}_2\text{B}_2\text{Zr}_1\text{V}_1$ 的比例配料 75 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 2×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1425 \pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 23 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 35 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

实施例 8

按分子式 $(\text{Fe}_{93}\text{La}_7)_{72}\text{Si}_{13}\text{B}_5\text{Zn}_6$ 的比例配料 80 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 4×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1350 \pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 30 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 29 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $95 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时使用。

实施例 9

按分子式 $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45})_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}$ 的比例配料 55 公斤。将配料装入真空感应炉,抽真空致 3×10^{-5} 托,关闭真空泵,充入氩气,驱动感应炉升温,待原料完全溶化后,精炼温度控制在 $1550 \pm 25^\circ\text{C}$,保温 10 分钟。然后,通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 40 米/秒的冷却辊上,制成厚度为 25 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $142 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而,还可以通过高能量磨粉机,将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的粉末,供制造电加热器具上的电热膜时

使用。

实施例 10

按分子式 $\text{Fe}_{71}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_6$ 的比例配料 40 公斤。将配料装入真空感应炉，抽真空致 4×10^{-3} 托，关闭真空泵，充入氩气，驱动
5 感应炉升温，待原料完全溶化后，精炼温度控制在 $1450 \pm 25^\circ\text{C}$ ，保温 15 分钟。然后，通过快速凝固装置将钢液喷射到旋转速度为 36 米/秒的冷却辊上，制成厚度为 27 微米的非晶态合金薄带。由上述非晶态薄带测量得到的电阻率为 $90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而，还可以通过高能磨粉机，将该非晶薄带制成粒度为 20~120 微米的
10 粉末，供制造电加热器具上的电热膜时使用。

本发明的非晶态合金电加热材料是一种非晶带状或粉末，使用时，可以借助于火焰喷涂设备，将粉末喷涂到器具或管道外表面的绝缘层上制成电加热膜，并与器具或管道表面的绝缘层紧密结合，因此在长期使用中不容易脱落。并且，由于本非晶态合金
15 电加热材料具有高电阻率和瞬时电加热效应，作为电热膜使用时自身升温低，降低了热能的损失，所以具有大幅度节省能源和使用寿命长的优点。